

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : A01N 25/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07443 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05407 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1999 (28.07.99)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 35 218.2 5. August 1998 (05.08.98) DE 198 46 893.8 13. Oktober 1998 (13.10.98) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STADLER, Reinhold [DE/DE]; Gartenstrasse 18, D-67489 Kirweiler (DE). KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fußgönheim (DE). SCHNEIDER, Karl-Heinrich [DE/DE]; Am Kelleracker 20, D-67271 Kleinkarlbach (DE). SAUR, Reinhold [DE/DE]; Königsberger Strasse 9, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). BAYER, Herbert [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). KOLTER, Karl [DE/DE]; Sudetenstrasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SEUFERT, Michael [DE/DE]; Wellsring 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE).			
(54) Title: SOIL GRANULATES WITH CONTROLLED ACTIVE INGREDIENT RELEASE (CR SOIL GRANULATES)			
(54) Bezeichnung: BODENGRANULATE MIT KONTROLIERTER WIRKSTOFFFREISETZUNG (CR-BODENGRANULATE)			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to controlled-release soil granulates which can be obtained by depositing a coating containing active ingredients onto a solid carrier on a fluidized bed, a method for producing said soil granulates and a method for combating phytopathogenic fungi, undesirable vegetation growth or undesirable insect infestation and/or for regulating vegetation growth by means of the controlled-release soil granulates provided for in the invention.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft CR-Bodengranulate, erhältlich durch Aufbringung einer wirkstoffhaltigen Hülle auf einen festen Träger in der Wirbelschicht, ein Verfahren zur Herstellung dieser Bodengranulate, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insektenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen unter Verwendung der erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Bodengranulate mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung (CR-Boden-
granulate)

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft CR-Bodengranulate, erhältlich durch Aufbringung einer wirkstoffhaltigen Hülle auf einen festen Träger in der Wirbelschicht bei einer definiert einstellbaren 10 Wärmezufuhr von 6.000 bis 25.000 KJ/KG Hüllpolymeranteil, CR-Bodengranulate enthaltend eine wirkstoffhaltige Hülle aus 0,1-25 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe, 1-40 Gew.-% eines oder mehrerer Hüllpolymere, 0-60 Gew.-% eines oder mehrerer Additive, ein Verfahren zur Herstellung dieser Bodengranulate, sowie 15 ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insektenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen unter Verwendung der erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate.

20 Es ist allgemein bekannt, Pflanzenschutz-Wirkstoffe mit Hüllpolymeren so auf einem festen Träger zu fixieren, daß der Wirkstoff nur allmählich freigesetzt wird und somit über einen langen Zeitraum seine Wirkung entfalten kann (sog. "slow-release-Formulierung"). WO-A 92 17424 beschreibt mit einem ionisch und kovalent 25 vernetzten Copolymer aus Ethylen und dem Zinksalz von Methacrylsäure umhüllte Düngerhörner. EP-A 0 380 836 offenbart die nicht kovalent vernetzten teilweise neutralisierten Äquivalente zu den in WO-A-9217424 beschriebenen Copolymeren als geeignet zur Umhüllung von landwirtschaftlichen Chemikalien, die langsam und kontrolliert freigesetzt werden sollen. In US-A 4,756,844 wird ein 30 Verfahren zur Umhüllung kleiner Körner, die einen Wirkstoff enthalten, der ein Pflanzenschutzmittel sein kann, beschrieben. Die gängigen Produkte haben jedoch den Nachteil, daß sie noch stark zum Verkleben neigen, wodurch die formulierte Ware ihre 35 Fließfähigkeit verliert und daß die Freisetzungsraten des Wirkstoffs nicht durch die Prozessführung eingestellt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine 40 Formulierung für Pflanzenschutzwirkstoffe zu finden, welche diese nachteiligen Eigenschaften nicht aufweist.

Weitere Aufgabe der Erfindung war es, slow release Formulierungen zu entwickeln, die den Einsatz phytotoxischer Wirkstoffe zur 45 Behandlung von Pflanzenkrankheiten ermöglicht.

Eine weitere Aufgabenstellung galt der Entwicklung neuer Coating-Techniken unter Verwendung spezieller und neuer Hüllpolymere, die den verkapselten Wirkstoff maßgeschneidert, mit kontrollierter Freisetzungsrage, systemisch und transapikal über eine große 5 Vegetationsperiode der Pflanze als Beidrillgranulat zur Verfügung stellen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch CR-Boden-
dengranulate gemäß Anspruch 1.

Ferner wurde ein Verfahren zu deren Herstellung und die 10 Verwendung jener Mittel, welche einen fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Durch den Aufbau ein- oder mehrlagiger semipermeabler Hüllen auf dem CR-Boden-
dengranulat und durch genaue Dosierung der zugeführten 15 Wärmemenge in einer Wirbelschichtanlage wird eine Wirkstoffver-
fügbarkeit bis zu einem Zeitraum von mehr als 9 Monaten erreicht.

Bevorzugte erfindungsgemäße CR-Boden-
dengranulate dienen dem Ziel, einen Komplettschutz gegen pilzliche Pathogene zu bieten, nicht 20 phytotoxisch zu sein und im Endeffekt fungizide Spritzbehandlungen zu ersetzen, wenn sie mit der Saat der einjährigen oder mehrjährigen Pflanze im Beidrillverfahren ausgebracht werden.

Als Pflanzenschutz-Wirkstoffe kommen herbizide, wachstums- 25 regulatorische, insektizide und insbesondere fungizide Wirkstoffe in Betracht.

Geeignete systemische Wirkstoffe stehen aus den fungiziden Stoffklassen der Azole, Morpholine, Valinamide, Strobilurine und 30 Salicylate als entfernte Abkömmlinge von Wirksubstanzen des Bion®-Typs zur Verfügung. In ausgewählten Versuchen wurden überraschenderweise bei Anwendung in Form der erfindungsgemäßen CR-Boden-
dengranulate ähnlich gute oder teilweise sogar bessere biologische Ergebnisse erzielt wie mit einer zweimaligen Spritzbehandlung 35 mit kommerziell erhältlichen Fungiziden.

So zeigten sich auch bei Verwendung von Acetylsalizylsäure als Wirkstoffkomponente überraschenderweise wirkungssteigernde Effekte in der Bodenapplikation und Kombination mit Strobiluri- 40 nen.

Die folgende Liste von Herbiziden zeigt beispielhaft mögliche Wirkstoffe auf:

45 b1 1,3,4-Thiadiazole:
buthidazole, cyprazole

b2 Amide:

allidochlor (CDAA), benzoylprop-ethyl, bromobutide, chlor-thiamid, dimepiperate, dimethenamid, s-dimethenamid, diphenamid, etobenzanid (benzchlomet), flamprop-methyl, fluthiamide, 5 fosamin, isoxaben, monalide, naptalame, pronamid (propyzamide), propanil

b3 Aminophosphorsäuren:

10 bilanafos, (bialaphos), buminafos, glufosinate-ammonium, glyphosate, sulfosate

b4 Aminotriazole:

amitrol

15 b5 Anilide:

anilofos, mefenacet

b6 Aryloxyalkansäuren:

20 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-p, dichlorprop-p (2,4-DP-P), fenoprop (2,4,5-TP), fluoroxypr, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamide, napropanilide, triclopyr

b7 Benzoësäuren:

25 chloramben, dicamba

b8 Benzothiadiazinone:

bentazon

30 b9 Bleacher:

clomazone (dimethazone), diflufenican, fluorochloridone, flupoxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione (chlormesulone), isoxaflutole, isoxachlortole, mesotrione

35 b10 Carbamate:

40 asulam, barban, butylate, carbetamid, chlorbufam, chlorpropham, cycloate, desmedipham, diallate, EPTC, esprocarb, molinate, orbencarb, pebulate, phenisopham, phenmedipham, propham, prosulfocarb, pyributicarb, sulfallate (CDEC), terbucarb, thiobencarb (benthiocarb), tiocarbazil, triallate, vernolate

b11 Chinolinsäuren:

quinclorac, quinmerac

45

b12 Chloracetanilide:

acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, diethatyl ethyl, dimethachlor, metazachlor, metolachlor, pretilachlor, propachlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor, xylachlor, s-metolachlor

5

b13 Cyclohexenone:

alloxydim, tepraloxydim, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, sethoxydim, tralkoxydim, 2-{1-[2-(4-Chlorphenoxy)propyloxyimino]butyl}-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-

10 cyclohexen-1-on, butroxydim, clefoxydim

b14 Dichlorpropionsäuren:

dalapon

15 b15 Dihydrobenzofurane:

ethofumesate

b16 Dihydrofuran-3-one:

flurtamone

20

b17 Dinitroaniline:

benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, nitralin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin, trifluralin

25

b18 Dinitrophenole:

bromofenoxy, dinoseb, dinoseb-acetate, dinoterb, DNOC

b19 Diphenylether:

30 acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen (CNP), difenoxuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen, furyloxyfen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen

35 b20 Dipyridylene:

cyperquat, difenzoquat-methylsulfate, diquat, paraquat dichloride

b21 Harnstoffe:

40 benzthiazuron, buturon, chlorbromuron, chloroxuron, chlortoluron, cumyluron, dibenzyluron, cycluron, dimefuron, diuron, dymron, ethidimuron, fenuron, fluormeturon, isoproturon, isouron, karbutilat, linuron, methabenzthiazuron, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, siduron, tebuturon, thiuron, trimeturon

45 b22 Imidazole:

isocarbamid

b23 Imidazolinone:

5 imazamethapyr, imazapyr, imazaquin, imazethabenz-methyl (imazame), imazethapyr, imazapic

b24 Oxadiazole:

methazole, oxadiargyl, oxadiazon

10 b25 Oxirane:

tridiphane

b26 Phenole:

bromoxynil, ioxynil

15

b27 Phenoxyphenoxypropionsäureester:

20 clodinafop, cloquintocet, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-p-ethyl, fenthiapropethyl, fluazifop-butyl, fluazifop-p-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-p-methyl, isoxapyrifop, propaquizafop, quinalofop-ethyl, quinalofop-p-ethyl, quinalofop-tefuryl

b28 Phenylessigsäuren:

chlorfenac (fenac)

25

b29 Phenylpropionsäuren:

chlorophenprop-methyl

b30 Protoporphyrinogen-IX-Oxydase-Hemmer:

30 benzenap, cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, flupropacil, fluthiacet-methyl, pyrazoxyfen, sulfentrazone, thidiazimin, carfentrazone

b31 Pyrazole:

35 nipyraprofen, pyraflufen-ethyl

b32 Pyridazine:

chloridazon, Maleinsäurehydrazid, norflurazon, pyridate

40 b33 Pyridincarbonsäuren:

clopyralid, dithiopyr, picloram, thiazopyr, diflufenzopyr

b34 Pyrimidylether:

45 pyrithiobac-säure, pyrithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127, pyribenzoxym

b35 Sulfonamide:

flumetsulam, metosulam

5 b36 Sulfonylharnstoffe:

amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-ethyl, chlorsulfuron, cinosulfuron, cyclosulfamuron, ethametsulfuron methyl, ethoxysulfuron, flazasulfuron, halosulfuron-methyl, imazosulfuron, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, rimsulfuron, sulfometuron-methyl, thifensulfuron-methyl, triasulfuron, tribenuron-methyl, triflusulfuron-methyl,
10 N-[[[4-methoxy-6-(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluoromethyl)-Benzenesulfonamide, sulfosulfuron, idosulfuron

15 b37 Triazine:

ametryn, atrazin, aziprotryn, cyanazine, cyprazine, desmetryn, dimethamethryn, dipropetryn, eglinazin-ethyl, hexazinon, procyzazine, prometon, prometryn, propazin, sebumeton, simazin, simetryn, terbumeton, terbutryn, terbutylazin, trietazin

20 b38 Triazinone:

ethiozin, metamitron, metribuzin

25 b39 Triazolcarboxamide:

triazofenamid

30 b40 Uracile:

bromacil, lenacil, terbacil

35 b41 Verschiedene:

benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, butamifos, cafenstrole, chlorthal-dimethyl (DCPA), cinnmethylin, dichlobenil, endothall, fluorbentranil, mefluidide, perfluidone, pipерофос, flucabazole, oxaciclomefone (MY 100)

Die folgende Liste von Verbindungen mit wachstumsregulatorischer Wirkung zeigt beispielhaft mögliche Wirkstoffe aus dieser Gruppe auf:

40

1-Naphthylacetamid, 1-Naphthylessigsäure, 2-Naphthyoxyessigsäure, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, Anthrachinon, BAP, Butifos; Tribufos, Butralin, Chlorflurenol, Chlormequat, Clofencet, Cyclanilide, Daminozide, Dicamba, Dikegulac sodium, Dimethipin, Chlorfenthidol, Etacelasil, Ethephon, Ethychlozate, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, Gibberellic acid, Gibberellin, Guazatin, Imazalil, Indolylbuttersäure, Indolyllessig-

säure, Karetazan, Kinetin, Lactidichlor-ethyl, Maleic hydrazide, Mefluidide, Mepiquat-chlorid, Naptalam, Paclobutrazole, Prohexadione calcium, Quinmerac, Sintofen, Tetcyclacis, Thidiazuron, Triiodobezoicacid, Triapenthalol, Triazethan, Tribufos, Trinexa-
5 pacethyl, Uniconazole.

Die folgende Liste von Insektiziden zeigt beispielhaft mögliche Wirkstoffe auf:

10 Neonicotinoide/Chlornicotinyl-Verbindungen:

Imidacloprid, Acetamiprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam, Tefuranitidine, Organophosphate,

15 Acephate, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Dimethoate, Disulfoton Fosthiazate, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Oxydemeton-methyl, Phorate, Phosalone,

Phosmet, Profenofos, Trichlorfon

20

Carbamate, wie

Alanycarb, Aldicarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Furathiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Thiodicarb

25

Pyrethroide, wie

Bifenthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate,

30

Fenpropathrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Tau-Fluvalinate, Tralomethrin, Zeta-Cypermethrin

Harnstoffderivate, wie

35

Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron,

Novaluron, Triflumuron

40

Juvenoide, wie

Buprofezin, Diofenolan, Fenoxy carb, Pyriproxyfen, Methoxyfenozide, Tebufenozide

45

Verschiedene, wie

Abamectin, Spinosad, Amitraz, Cartap, Chlorfenapyr, Diafenthiuron, Fipronil

5

Pyridaben, Tebufenpyrad, Fenazaquin, Fenpyroximate, Thiocyclam, Silafluofen

Die folgende Liste von Fungiziden zeigt beispielhaft mögliche
10 Wirkstoffe auf:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyl-dithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

20

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;

25

heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydronphthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydronphthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodan-methylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazone)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trime-thyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäure-cyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoe-

40

45

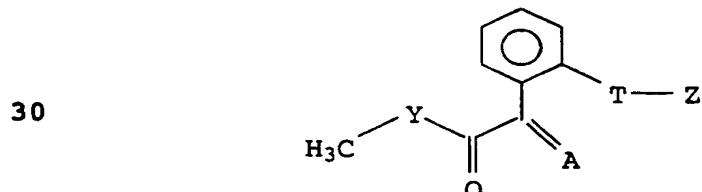
säure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal,
Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dime-
5 thyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-
Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-
tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlor-
phenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-
10 ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxy-
ethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-
dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphen-
oxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
(2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-yl-
15 methyl]-1H-1,2,4-triazol, a-(2-Chlorphenyl)-a-(4-chlor-
phenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-
amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyri-
dinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
20
Anilinopyrimidine, wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin,
N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
25 Phenylpyrrole, wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-
pyrrol-3-carbonitril,
Zimtsäureamide, wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-
phenyl)-acrylsäuremorpholid,
30 sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxyhexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,
Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl-
(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyace-
35 tyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-
D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylace-
tyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlor-
phenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-
5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlor-
40 phenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-
dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethyl-
aminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlor-
phenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor-a-(1H-1,2,4-tri-
azolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-tri-
45 fluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol,
2-(4-Chlorphenyl)-3-Cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-tri-

10

azol-1-yl)-butan-2-ol, 3-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-tri-
azol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl-4-chlorphenylether,
1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol-4carbonsäure-[2,3-(2,4,4-trimethyl-
tetrahydrofuran)-anilid], 2-Methyl-4-trifluormethyl-thi-
5 zol-5-carbonsäure-(2,6-dibrom-4-trifluormethoxy-anilid), 2-Chlor-
nicotinsäure-[2-(4'-chlorphenyl)anilid, N-[(R)-1-(2,4-dichlor-
phenyl)-ethyl]- (S)-2-cyano-3,3-dimethylbutanamid,
N-[(R)-1-(4-chlorphenyl)-ethyl]- (S)-2,2-cyclo-
propyl-2',2-dichlor-3'-methyl-butanamid, 3-Allyloxy-1,2-benziso-
10 thiazol-1,1-dioxid, 2,3-Benzisothiadiazol-1-carbonsäurethiole-
ster, 1,2,5,6-Tetrahydro-pyrrolo-[3,2,1-i,j]-chinolin-4-on,
5-Methyl-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazol, di-idopropyl-
15 1,3-dithiolan-2-yliden-malonat, 4-(2,2-Difluor-1,3-benzo-
dioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril, N-(i-Propoxycarbonyl)-L-va-
lin-(R)-1-(2-naphthyl)-ethylamid, N-(i-Propoxycarbonyl)-L-va-
lin-(R,S)-1-(4-methylphenyl)-ethylamid,

Strobilurine, wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-
20 oxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid.

Aus der Klasse der Strobilurine sind bevorzugt fungizid wirksame
25 Verbindungen der Formel I zu nennen.



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

35

A NOCH₃, CHOCH₃, CHCH₃;

Y O, NH;

40 T Sauerstoff oder Oxymethylen

Z eine Gruppe X, N=C(R¹)W oder N=C(R¹)-C(R²)=NOR³

X ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Aryl, ggf. subst.

45 Hetaryl;

11

W ggf. subst. Alkyl, ggf. subst. Alkenyl, ggf. subst. Alkinyl, ggf. subst. Cycloalkyl, ggf. subst. Cycloalkenyl, ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;

5 R¹ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl;

R² Wasserstoff, Cyano, Halogen, C(R^d)=NOR³ oder W, OW, SW oder NR^cW, wobei

10

R^c Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

R^d Wasserstoff oder Alkyl;

15 R³ Wasserstoff, ggf. subst. Alkyl, ggf. subst. Alkenyl oder ggf. subst. Alkinyl bedeuten.

wobei

20 X Heterocyclyl, welches vollständig oder partiell halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Reste tragen kann:

Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy; Aryl, Hetaryl, wobei die cyclischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy,

30 C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl,

35 Aryloxy, Arylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heteroarylthio, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkylendioxy, welches halogeniert sein kann, oder C(=NOR^d)-Γ₁-R^d', wobei

R^d für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

Γ für Sauerstoff, Schwefel oder NR^d steht;

40

1 gleich 0 oder 1 ist und

die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Substituenten tragen können: Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,

45 C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy,

12

C₃-C₆-Alkinyloxy und C₁-C₄-Alkylendioxy, welches halogeniert sein kann, steht,

W für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, wobei diese Gruppen vollständig oder partiell halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Reste tragen können:

Cyano, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Heterocyclyl, Aryl oder Hetaryl, wobei die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Reste tragen können:

Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy; oder für C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl oder Heterocyclyl, wobei diese Gruppen vollständig oder partiell halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Reste tragen können:

Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy; oder für Aryl oder Heteroaryl, wobei diese Reste partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino carbonyl, Aminothiocarbonyl, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogen alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfoxyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-Alkyl-aminocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkyl-aminothiocarbonyl, Di-C₁-C₆-alkylaminothiocarbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, Benzyl, Benzyloxy, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Heteroaryl, Heteroaryloxy, Heteroarylthio, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylendioxy, welches halogeniert sein kann, oder C(=NOR^d)-Γ₁-R^d', wobei R^d für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; Γ für Sauerstoff, Schwefel oder NR^d steht; 1 gleich 0 oder 1 ist und die cyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder 1 bis 3 der folgenden Substituenten tragen können:

Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogen alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy und C₁-C₄-Alkylendioxy, welches halogeniert sein kann, steht;

13

R² Wasserstoff, Cyano, Halogen, C(R^d)=NOR³ oder W, OW, SW oder NR^cW, wobei

R^c Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkynyl;

5 R^d Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; und

R³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, wobei

diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können und die Cycloalkylgruppen zusätzlich 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylreste tragen können; bedeuten.

sowie deren Salze.

15 Sammelbegriffe stehen dabei für folgende Substituenten:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B.

C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl,

25 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

30 **Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B.

35 C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-40 2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein 45 Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Halogenalkoxy: geradkettige oder verzweigte Halogenalkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

5 **Alkylthio:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 oder 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

10 **Alkylamino:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

15 **Dialkylamino:** zwei voneinander unabhängige geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Stickstoffatom an das Gerüst gebunden sind;

20 **Alkylcarbonyl:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

25 **Alkoxy carbonyl:** eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

30 **Alkylthiocarbonyl:** eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

35 **Alkylaminocarbonyl:** eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

40 **Dialkylaminocarbonyl:** eine Dialkylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

45 **Alkylcarbonyloxy:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonyloxygruppe (-CO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

Alkylsulfonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

Alkoxsulfonyl: eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

5 **Alkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl,

10 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl,

15 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl,

20 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl,

25 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,

30 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

40 **Alkenyloxy:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Halogenalkenyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkenyloxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkenylthio: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylamino: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

25 Alkenyloxycarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkenyloxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylthiocarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylthiogruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylaminocarbonyl: geradkettige oder verzweigte Alkenylamino-gruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

Alkenylcarbonyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonyloxygruppe (-CO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

45 Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie

Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Halogenalkinyloxy: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkinyloxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6, 8, 10 oder 12 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Cycloalkoxy: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

Cycloalkylthio: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

Cycloalkylamino: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden sind;

5

Cycloalkylcarbonyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden sind;

10

Cycloalkoxycarbonyl: eine monocyclische Cycloalkoxygruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

15

Cycloalkylthiocarbonyl: eine monocyclische Cycloalkylthiogruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

20

gesättigter oder partiell ungesättigter cyclischer Rest, welcher neben Kohlenstoffatomen als Ringglieder Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten kann: Cycloalkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffringgliedern wie vorstehend genannt oder 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen (Heterocyclyl) enthaltend

25

neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/ oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidi-

30

nyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Iothiazolidinyl, 4-Iothiazolidinyl, 5-Iothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazoli-

35

din-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl, 2,4-Dihydrofuran-2-yl, 2,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-

40

2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl, 2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-3-yl, 3,4-Isoxazolin-3-yl, 4,5-Isoxazolin-3-yl, 2,3-Isoxazolin-4-yl, 3,4-Isoxazolin-4-yl, 4,5-Isoxazolin-4-yl, 2,3-Isoxazolin-5-yl, 3,4-Isoxazolin-5-yl, 4,5-Isoxazolin-5-yl, 2,3-Iothiazolin-3-yl,

45

3,4-Iothiazolin-3-yl, 4,5-Iothiazolin-3-yl, 2,3-Iothiazolin-4-yl, 3,4-Iothiazolin-4-yl, 4,5-Iothiazolin-4-yl, 2,3-Iothiazolin-5-yl, 3,4-Iothiazolin-5-yl, 4,5-Iothiazolin-5-yl,

19

2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl,
3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl,
5 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl,
2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl,
10 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl,
4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyran-1-yl, 4-Tetrahydropyran-2-yl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl;

Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl;

20

Aryloxy: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist;

25

Arylthio: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden ist;

30

Arylamino: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Aminogruppe (-NH-) an das Gerüst gebunden ist;

35

Arylcarbonyl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

Aryloxycarbonyl: eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

40

Arylthiocarbonyl: eine ein- bis dreikernige Arylthiogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

45

Arylaminocarbonyl: eine ein- bis dreikernige Arylaminogruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

5 **Arylcarbonyloxy:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonyloxygruppe (-CO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

10 **Arylcarbonylthio:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylthiogruppe (-COS-) an das Gerüst gebunden ist;

15 **Arylcarbonylamino:** ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylamino-Gruppe (-CONH-) an das Gerüst gebunden ist;

Arylsulfonyl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

20

Aryloxysulfonyl: eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) an das Gerüst gebunden ist;

25 **aromaticsches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann:** Aryl wie vorstehend genannt oder ein- oder zweikerniges Heteroaryl, z.B.

- **5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom:** 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Iothiazolyl, 4-Iothiazolyl, 5-Iothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- **benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom:** 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als

Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können;

- 5 - über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome, oder über Stickstoff gebundenes benzokondensiertes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome bzw. ein bis
- 10 drei Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, und in welchen zwei benachbarte Kohlenstoffringglieder oder ein Stickstoff- und ein benachbartes Kohlenstoffringglied durch eine Buta-1,3-dien-1,4-diylgruppe verbrückt sein können, wobei diese Ringe über eines der Stickstoffringglieder an das Gerüst gebunden sind;
- 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

Im übrigen entsprechen die Substituenten denen, die in WO/15552 beschrieben sind.

Weiterhin kommen als fungizide Pflanzenschutz-Wirkstoffe in Betracht:

- 30 (+)-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)cycloheptanol, Metsulfovax, Cyprodinil, Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylat und die Azol-Wirkstoffe N-propyl-N-[2,4,6-trichlorophenoxy]ethyl]imidazol-1-carboxamid (Prochloraz), (Z)-2-(1,2,4,-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoxiconazol), 1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (Hexaconazol), 1-[(2-Chlorphenyl)methyl]-1-(1,1-dimethyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol),
- 35 40 (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-butyronitril, 1-[(2 RS, 4 RS; 2 RS, 4 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-quinazolin-4-(3H)-on, (RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-3-ol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Etaconazol, Fluquinconazol, Imibenco-

nazol, Propiconazol, Flusilazol, Tebuconazol, Imazalil, Penconazol, Tetraconazol, Triflumizol, Metconazol, Fluquinconazol, Fenbuconazol, Triticonazol.

5 Vorzugsweise entstammen die fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoffe der Gruppe: Tridemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin und Azol-Wirkstoffe, wobei aus der Gruppe Tridemorph, Fenpropimorph und Fenpropidin ein oder mehrere Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen CR-Bodengranulaten vorliegen können.

10

Bevorzugt werden von den Azol-Wirkstoffen: Prochloraz, Epoxiconazol, Hexasaconazol, Cyproconazol, Difenoconazol, Propiconazol, Flusilazol, Diniconazol, Triticonazol und Tebuconazol, wobei Epoxiconazol mit besonderem Vorteil verwendet wird.

15

Weiterhin geeignet sind Valinamid-Wirkstoffe, daraus bevorzugt: N¹-[1-(4-Chlorphenyl)-1-ethyl]-N²-isopropoxycarbonyl-L-valinamid, N¹-[1-(4-Methylphenyl)-1-ethyl]-N²-isopropoxycarbonyl-L-valinamid, N¹-[1-(4-Methoxyphenyl)-1-ethyl]-N²-isopropoxycarbonyl-L-valinamid,

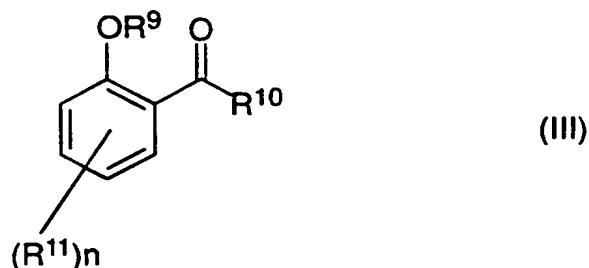
20 N¹-[1-R-(2-Naphthyl)-1-ethyl]-N²-isopropoxycarbonyl-L-valinamid,

Aus der Gruppe der Resistenzinduktoren wird bevorzugt Bion[®](1,2,3-Benzthiadiazol-7-carbonsäure-5-methylthioester) eingesetzt.

25

Bevorzugt werden aus der Gruppe der Salicylate Verbindungen der Formel III

30



35

eingesetzt, wobei R⁹ bedeutet:

40 n-, i- oder tert. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl, n- oder i- C₁-C₈-Alkylcarbonyl, bevorzugt Acetyl, Propionyl, Benzoyl, C₁-C₈-Alkylbenzoyl, C₁-C₈-Halogenalkylbenzoyl, C₁-C₈-Alkoxybenzoyl oder Wasserstoff, Hydroxycarbonyl-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl-C₁-C₄-alkyl,

45

23

R¹⁰ kann Hydroxy, n- oder i- oder tert.- C₁-C₈-Alkyloxy, C₁-C₈-Halogenalkyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy bedeuten, ferner Amino-, C₁-C₈-Alkylcarbonylamino oder substituiertes oder unsubstituiertes Arylcarbonylamino oder bevorzugt Benzoylamino, C₁-C₆-Alkylamino, 5 di-C₁-C₆-Alkylamino, substituiertes (1-3 Substituenten aus Halogen, CN, NO₂, OH, NH₂, CO₂H, CONH₂, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, di-C₁-C₄-Alkylamino) oder unsubstituiertes Aryl-amino (insbesondere Phenylamino) bedeuten.

10

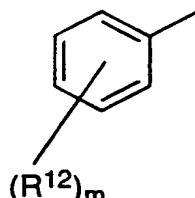
R¹¹ kann unabhängig voneinander bedeuten:

Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Iod, n- oder i- oder tert-.

C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl ferner einen unsubstituierten oder einfach oder bis zu dreifach substituierten

15 Arylrest gemäß Formel IV,

20



(IV)

25

wobei der Index m bzw. n 0-3 bedeuten kann und der Rest R¹² die Bedeutung hat wie für R¹¹ angegeben.

30 Besonders bevorzugt sind dabei die Verbindungen:

Acetyl-Salicylsäure, Salacetamid, Salicylamid, Ethenzamid, Diflunisal, Salicylanilid und (2-Carbamoylphenoxy)-essigsäure.

35 Die Pflanzenschutz-Wirkstoffe können auch in Form ihrer Salze oder Metallkomplexe vorliegen. Auch die so erhaltenen Mittel werden von der Erfindung umfaßt.

Die Salze werden hergestellt durch Umsetzung mit Säuren, z.B.

40 Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzol-

45

sulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure oder 1,2-Naphthalindisulfonsäure.

Metallkomplexe können wahlweise nur einen oder auch mehrere 5 Pflanzenschutz-Wirkstoffe enthalten. Es lassen sich auch Metallkomplexe herstellen, die diese Wirkstoffe miteinander in einem gemischten Komplex enthalten.

Metallkomplexe werden hergestellt aus dem zugrundeliegenden 10 organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten der Metalle der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten 15 und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis acht Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode und insbesondere Kupfer. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. 20 Die Metallkomplexe können einen oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

Die Bekämpfung von Schadpilzen mit den erfindungsgemäßen CR-Bodengranulaten erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man eine fungizid wirksame Menge des CR-Bodengranulats in oder auf dem Ackerboden, auf das im Ackerboden ausgebrachte Saatgut oder auf die sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt.

30 Die Ausbringung der erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate erfolgt bei einjährigen Pflanzen vorteilhafterweise mit der Aussaat. Durch eine Modifikation der handelsüblichen Drillmaschinen, kann das Granulat in dem gleichen Drillschar mit dem Saatgut appliziert werden. Die Ablage der erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate 35 erfolgt damit in gleicher oder unterschiedlicher Tiefe wie die Ablage des Saatgutes. Die Anzahl der Wirkstoffgranulate pro Saatgutkorn kann variabel erfolgen. Die Drillmaschinen werden mit einem separaten Vorlagebehälter für die erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate ausgerüstet. Das erfindungsgemäße CR-Bodengranulat 40 wird über eine Dosiereinrichtung, vergleichbar der des Saatgutes in Einzelgranulate separiert und über ein separates Rohr dem gemeinsamen Drillschar zugeführt. Als Drillmaschinen können handelsübliche Drillsysteme, für Saatgut und Granulat, die für ein gemeinsames Ausbringen von Düngern und Saatgut entwickelt wurden, 45 eingesetzt werden.

Durch die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe kann die Freisetzungsraten der Wirkstoffe im Boden so gesteuert werden, daß etwa im Falle der fungiziden Pflanzenschutz-Wirkstoffe ein wirksamer Schutz vor Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode hinweg aufrechterhalten werden kann. Die Wirkstoffaufnahme erfolgt kontinuierlich über die Wurzeln in dem Maße der kontrollierten Freisetzung der Wirkstoffe aus den erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffen, und die Wirkstoffe werden dann über die Wurzeln systemisch in den Pflanzen verteilt.

10

Gegenüber der zur Pilzbekämpfung verbreiteten Spritzapplikation der Pflanzenschutz-Wirkstoffe bietet das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Vorteile:

15 - Mit einer einzigen Ausbringung der erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffe im Ackerboden, die vorteilhaft zusammen mit dem Saatgut bzw. mit der Einpflanzung von Sämlingen erfolgt, kann ein wirksamer Schutz der Pflanze etwa gegen Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode erzielt werden.

20

- Hierdurch entfällt die bisher übliche Anwendung von mehreren Spritzapplikationen in der wachsenden Kultur, wodurch ein erheblicher Arbeitsaufwand eingespart werden kann.

25

- Durch die Applikation der Pflanzenschutz-Wirkstoffe in Form der erfindungsgemäßen Formulierung können sich geringere Mengen an den auszubringenden Wirkstoffen ergeben.

30

- Eine Abdrift der Pflanzenschutzwirkstoffe - wie bei der Spritzapplikation vorkommend - wird durch diese Anwendung ausgeschlossen.

- Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Saatgutbeizung entfallen.

35

Die erfindungsgemäßen CR-Bodengranulate werden vorzugsweise als Umhüllungsgranulate hergestellt, indem die Wirkstoffe zunächst auf feste granulatförmige Trägerstoffe aufgetragen werden. Die erhaltenen wirkstoffhaltigen Granulate werden anschließend mit geeigneten Hüllsubstanzen umhüllt, die eine verzögerte kontrollierte Wirkstofffreigabe bewirken.

Geeignete feste Trägerstoffe für die erfindungsgemäßen CR-Boden-
45 granulate sind beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kiesel-
säuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Sand, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,

Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe, z.B. Crotonylidendifharnstoff, Isobutylidendifharnstoff und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Maismehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Maisschrot, Cellulosepulver, Düngemittel. Bevorzugt sind Düngemittelgranulate oder -pellets als Trägerstoff, und zwar insbesondere solche, die Phosphat enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird Sand.

Die Granulate weisen im allgemeinen einen Korndurchmesser von 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 8 mm, insbesondere 0,5 bis 3 mm auf.

Das Aufbringen der Wirkstoffe auf die Trägerstoffe erfolgt in der Regel so, daß man sie in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen, Emulsionskonzentraten, Suspensionsemulsionen, Suspensionskonzentraten oder in organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise in Wasser gelöst aufsprüht.

Das Aufsprühen erfolgt z.B. in Wirbelbettcoatern oder in Trommeln oder Drehstellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums, zweckmäßig Luft, oder Stickstoff. Im allgemeinen werden für das Aufsprühen und das Trocknen Temperaturen zwischen 30°C und 180°C angewendet, bevorzugt 35°C bis 90°C.

25

Die Wirkstoffgranulate können als Trägergranulat hergestellt werden.

Ein Trägergranulat besteht prinzipiell aus drei Schichten, einem für die Wirkstoffe inerten Kern (saugfähig oder nicht saugfähig), einer Schicht aus einem oder mehreren Wirkstoffen und einer Deckschicht aus einem semipermeablen Filmbildner. Je nach Anwendungsfall kann die Freisetzung der Wirkstoffe gezielt eingestellt werden. Der bzw. die Wirkstoffe können unter dem Filmbildner fixiert werden, der Filmbildner dient als Deckschicht, die die Wirkstoffabgaberate pro Zeiteinheit steuert. Der Wirkstoff kann gemeinsam mit dem Filmbildner auf die Oberfläche des Trägers appliziert werden, wobei sich hierbei Poren in der Filmschicht ergeben, die Wirkstoff enthalten. Auf diese Art und Weise wird die Wirkstofffreisetzung über den Anteil des Wirkstoffes in der jeweiligen Lage der Hüllschicht gesteuert. Eine weitere Möglichkeit des Granulataufbaues besteht in der schichtweisen Aufbringung von Wirkstoff und Filmbildner analog einer Zwiebelstruktur. Durch diesen Aufbau können zeitlich unterschiedliche Freisetzungsraten eingestellt werden, da zunächst aufgrund des Konzentrationsgefälles die Wirkstoffe aus den äußeren Schichten abgegeben werden. Ein höherer Wirkstoffgehalt in einer tiefer

liegenden Schicht bewirkt somit eine höhere Wirkstoffabgabe zu einem späteren Zeitpunkt des Wachstumsstadiums. Wirkstoffe an der Oberfläche des Granulates führen zu einer Initialwirkung, da diese Anteile des Wirkstoffes zunächst gelöst werden und den 5 Pflanzen zur Aufnahme zur Verfügung stehen.

Die Aufbringung der Wirkstoffe und der Filmbildner erfolgt bevorzugt in Wirbelschicht-Coatern. Durch die Bewegung in der Wirbelschicht entsteht permanent eine gewisse Menge an Abrieb, 10 die als Mikroporen im Filmbildner dient und somit prinzipiell undurchlässige Hüllpolymere für die Wirkstoffmoleküle durchlässig werden lässt. Wie Beispiel 12 zeigt lässt sich die Freisetzungsraten des Wirkstoffes durch die zugeführte Wärmemenge während des Wirbelschichtcoatens gezielt einstellen.

15

Der den aufgetragenen Wirkstoff enthaltende Trägerstoff wird anschließend mit geeigneten Hüllstoffen umhüllt. Als Hüllstoffe für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung aus den Umhüllungsgranulaten werden wässrige Polymerdispersionen eingesetzt, z.B. Wachsdispersionen enthaltend, bezogen auf die wässrige Wachsdispersion, 20 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylen-Copolymerisatwachs, bestehend aus 10 bis 25 Gew.-% einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen und 90 bis 75 Gew.-% Ethylen mit einem MFI-Wert, gemessen bei 190°C und 2,16 kp Belastung, von 25 1 bis 600, bevorzugt 5 bis 500, insbesondere 15 bis 300 oder einem MFI-Wert, gemessen bei 160°C und 325 p, von 1 bis 600, 0,1 bis 5 Gew.-% Alkalihydroxid, Ammoniak, ein Alkanolamin oder ein Dialkanolamin und ihre Mischungen und als Rest Wasser zu 100 %.

30 Die für die Wachsdispersionen zu verwendenden Copolymerisate des Ethylen enthalten 10 bis 25, bevorzugt 15 bis 24 Gew.-% α -olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, von denen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 35 Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt seien. Davon sind Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure und ihre Mischungen bevorzugt.

Die Ethylen-Copolymerisatwachse sind erfindungsgemäß charakterisiert durch einen speziellen MFI (Melt Flow Index) oder Schmelzindex. Der MFI gibt die Menge der Polymerisatschmelze in Gramm 40 an, die bei einer bestimmten Temperatur durch eine Düse von bestimmten Abmessungen bei einem bestimmten Kraftaufwand (Belastung) gedrückt werden kann. Die Bestimmung der Schmelzindizes (MFI-Einheiten) erfolgt nach folgenden Normvorschriften, ASTM D 45 1238-65 T, ISO R 1133-1696 (E) oder DIN 53 735 (1970), die untereinander identisch sind.

Weiterhin enthalten die Wachsdispersionen meist Basen, und zwar in der Regel 0,1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Alkalihydroxid, bevorzugt Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid, Ammoniak, ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit jeweils 2 bis 18 C-Atomen im 5 Hydroxyalkylrest, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, oder Mischungen der genannten Alkanolamine oder ein Dialkyl-monoalkanolamin mit jeweils 2 bis 8 C-Atomen im Alkyl- und Hydroxyalkylrest oder ihre Mischungen. Als Amine seien beispielsweise genannt Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-(1) oder Dimethyl-10 ethanolamin. Vorzugsweise wird Ammoniak verwendet.

Durch den Baseanteil in den Wachsdispersionen liegen die Carbonsäuregruppen in den Copolymerisatwachsen zumindest teilweise in der Salzform vor. Vorzugsweise sind diese Gruppen zu 50 bis 90 15 und vor allem zu 60 bis 85 % neutralisiert.

Die Hüllschicht kann zusätzliche Substanzen zur Steuerung der Freisetzung der Wirkstoffe enthalten. Dies sind z.B. wasserlösliche Substanzen wie Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, 20 Copolymerisate aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat. Deren Menge beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz.

Als Hüllpolymerdispersionen eignen sich Kombinationen aus nicht 25 wasserlöslichen Polymeren, die als wässrige oder lösemittelhaltige Dispersion verarbeitet werden können, wie beispielsweise: Copolymerdispersion aus Acryl- und Methacrylsäureestern, Polyethylenwachsemulsionen (75-90 % Ethylen, 10-25 % α -olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure), 30 50 mol% Dimethylterephthalat + ca. 50 mol% Adipinsäure + 150 mol% 1,4-Butandiol, 10-95 % Polyvinylacetat + 5-90% N-Vinylpyrrolidon-haltiges Polymer, (Kollidon 30, BASF AG), Ethylen-methacrylsäure-Zinksalz (siehe Tabelle 1).

35 Das Aufbringen der Hüllschicht erfolgt zweckmäßig durch Aufsprühen von Lösungen, Dispersionen oder Dispersion der genannten Hüllsubstanzen in organischen Lösungsmitteln oder Wasser. Vorzugsweise verwendet man eine wässrige Suspension oder eine 40 Emulsion des Hüllstoffs, welche insbesondere einen Gehalt an Polymersubstanz von 0,1 bis 50 und vor allem von 1 bis 35 Gew.-% aufweisen. Dabei können noch weitere Hilfsstoffe zur Optimierung der Verarbeitbarkeit zugesetzt sein, z.B. oberflächenaktive Substanzen, Feststoffe wie Talkum und/oder Magnesiumstearat und/ 45 oder Stärke.

	Hüllpolymer	Zusammensetzung	Hersteller	
5	A	Acronal® 290D	Butylacrylat-Styrol-Co-polymer	BASF AG
10	B	Acronal® A 603	Copolymerdis. aus Acryl- u. Methacrylsäureestern	BASF AG
15	C	Acronal® S 725	Butylacrylat-Styrol-Co-polymer	BASF AG
20	D	Acronal® S 760	Butylacrylat-Styrol-Co-polymer	BASF AG
25	E	Acronal® A 627	Copolymerdis. aus Acryl- u. Methacrylsäureestern	BASF AG
	F	Poligen® WE4	Polyethylenwachsemulsion	BASF AG
	G	Poligen® WE3	Polyethylenwachsemulsion (75-90% Ethylen, 10-25% α -olef. unges. Mono- od-Dicarbonsäure,	BASF AG
	H	Polyester	50mol% Dimethylterephthalat + ca. 50mol%Adipinsäure + 150mol% 1,4-Butandiol	BASF AG
	I	PVA	10-95% Polyvinylacetat + 5-90 %N-Vinylpyrrolidon-haltiges Polymer	BASF AG
	J	Surlyn® 9970	Ethylen-methacrylsäure-Zinksalz	Exxon

Tabelle 1: Polymerdispersionen

Besonders bevorzugt ist eine Wachsdispersion, welche 5 bis 30 40 Gew.-% eines Ethylen-Copolymerisatwachs, 0,1 bis 5 Gew.-% Ammoniak und 55 bis 94,9 Gew.-% Wasser enthält bzw. aus diesen Komponenten besteht, wobei das Ethylen-Copolymerisatwachs aus 75 bis 90 Gew.-% Ethyleneinheiten und zu 10 bis 25 Gew.-% aus Einheiten einer α -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure 35 mit 3 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Hüllpolymere sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (vgl. z.B. EP 166 235, EP-A 201 702, US-A 5,206,279).

40 Das Aufsprühen erfolgt zum Beispiel in Wirbelbettapparaturen oder in Trommeln oder Drehtellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums oder in Luftsuspensionsverfahren. Im allgemeinen wird bei Temperaturen zwischen 10°C und 110°C gearbeitet.

Die so erhaltenen und mit der Hüllschicht versehenen fungiziden Mittel können als solche für die erfindungsgemäße Bekämpfung von Pilzen unter kontrollierter Wirkstofffreigabe verwendet werden.

- 5 Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, auf diese Mittel von außen zusätzliche Wirkstoffe aufzutragen. Die so erhaltenen Mittel ermöglichen eine weitere Abstufung der kontrollierten Wirkstofffreigabe, wobei die außen auf der Hüllschicht aufgetragenen Wirkstoffe für eine gezieltere Anfangswirkung von Bedeutung sind.
- 10 Es kann zusätzlich von Vorteil sein, noch eine zweite Hüllschicht zu verwenden, wodurch sich für die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe eine weitere Steuerungsmöglichkeit ergibt.

Die fungiziden Mittel beispielsweise enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 15, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% Pflanzenschutz-Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 5 kg, vorzugsweise 0,05 und 3 kg Pflanzenschutz-Wirkstoff pro ha.

Die fungiziden Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und 25 Basidiomyceten, aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Getreide, z.B. Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Raps, Zuckerrüben, Mais, 30 Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Kartoffeln und Kürbisgewächsen. Mit besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäß hergestellten Fungizide zur Pilzbekämpfung an Getreide verwendet.

35 Die Anwendung der Mittel erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man das Mittel im Boden, auf das im Boden ausgebrachte Saatgut oder auf sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt. Das Ausbringen des Mittels und das Ausbringen des Saatguts bzw. das Einpflanzen der Sämlinge kann in getrennten 40 Arbeitsgängen erfolgen, wobei das Ausbringen des Mittels vor oder nach dem Ausbringen des Saatguts bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge erfolgen kann.

Es ist besonders vorteilhaft, die formulierten Pflanzenschutz- 45 Wirkstoffe zusammen mit dem Saatgut bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge auszubringen.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Allgemeine Methode

5 Herstellung von kontrolliert freisetzenden Granulaten

Die Granulate wurden in drei unterschiedlichen Labor-Wirbelschichtanlagen hergestellt. Einer der drei Wirbelschicht-Coater ist der HKC-0,5/5 TJ der Fa. Hüttlin. Es handelt sich um eine 10 Wirbelschicht mit einem Produktvorlagebehälter A von ca. 5 l und einem Produktvorlagebehälter B von ca. 0,5 l. Der Boden der Wirbelschicht ist mit schrägen Schlitzen versehen, so daß sich eine Rotationsströmung des Wirbelgases ergibt. Hierdurch wird eine gleichmäßige Durchmischung der Vorlage erreicht. Die große 15 Anlage verfügt über einen Durchmesser von 300 mm und eine Höhe des Prozeßraumes von ca. 800 mm. Die Wirbelschicht verfügt über 3 Zweistoff-Düsen, die im Boden eingelassen sind. Bei der kleinen Anlage der Fa. Hüttlin hat der Behälter einen Durchmesser von 150 mm, sie verfügt über 2 Düsen. Der Durchmesser der Düsen: 0,8- 20 1,2mm (je nach Viskosität der Dispersionsvorlage), Zerstäubungsdruck: 0,5-1,5 bar. Sekundärgasstrom: 0,3 - 1,2 bar. Die Anlage kann mit Luft oder Inertgas betrieben werden. Der dritte Wirbelschicht-Coater ist ein Eigenbaumodell mit einem Prozeßraumdurchmesser von 100 mm. Die Höhe des Prozeßraumes beträgt ca. 600 mm. 25 Die Anlage verfügt alternativ über einen gelochten oder schräg geschlitzten Boden. Die Anlage kann mit einer Düse im Boden und einer Düse im Prozeßraum betrieben werden. Alle eingesetzten Wirbelschichtcoater (HKC 5 TJ, HKC 05 TJ und das Eigenbaumodell) können mit axialen Gasgeschwindigkeiten bis zu 1,9 m/s und 30 Gastemperaturen bis zu 120°C betrieben werden.

Für die Versuche wurden Ansätze von ca. 200 - 4000 g hergestellt. Zunächst wird die Granulatvorlage eingefüllt.

35 Es wurden beispielsweise folgende Granulatvorlagen getestet:

- a) Wasserlösliche Granulate
 - Rasenfloranid® (Fa. Compo, Münster) Dünger: 0,7-2 mm Durchmesser, diverse Fraktionen
- 40 Nitrophos® NP 20/20 (Fa. BASF AG, Ludwigshafen) Dünger: 2-4 mm Durchmesser, div. Fraktionen
 - geprillter Harnstoff: 0,5-3 mm Durchmesser der Prills, div. Fraktionen
- 45 b) Unlösliche Granulate
 - Sand: 0,3 - 0,8 mm, mittlere Größe: 0,6 mm
 - Sand: 0,6 - 1,2 mm, mittlere Größe: 0,85 mm

Bimsstein: ca. 0,4 - 1 mm

Kalkstein: ca. 0,6 - 1,5 mm

c) Biologisch abbaubare, saugfähige Granulate

5 Granulate aus Papierpulpe: 0,3 - 0,9 mm Durchmesser

Maisschrot: ca. 1,5 - 3 mm Durchmesser

Maisstroh (Corn-Cob): 0,5 - 1,25 mm Durchmesser, diverse Fraktionen

10 Die Granulate werden mit dem Wirbelgas fluidisiert und erwärmt auf ca. 35-40°C. Dann wird eine Suspension bzw. Lösung, die 1-6 Wirkstoffe enthalten kann, aufgesprüht.

Es gibt 3 Möglichkeiten zum Aufsprühen:

15

1. Wirkstoffe werden als erste Schicht auf den Träger gesprüht, danach folgt die Polymerschicht. Hierbei können gegebenenfalls nicht mischbare Wirkstoffformulierungen aus je einer der 3 Düsen versprüht werden.

20

2. Wirkstoffe werden mit einem Teil des Filmbildners abgemischt bzw. wird ein Teil des Filmbildners innerhalb der ersten 25-50% der Schicht mit Wirkstoffen aus verschiedenen Düsen, jedoch gleichzeitig versprüht.

25

3. Wirkstoffe werden mit dem Filmbildner während des gesamten Schichtaufbaus aus getrennten Düsen gleichzeitig versprüht.

Die Gasmenge wird beim Sprühvorgang so hoch eingestellt, daß die 30 Granulate intensiv bewegt werden.

In den Beispielen wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

Verbindung 1: Fenpropimorph

35

(±)-cis-4-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholin

Verbindung 2:

40

1-(4-Chlorphenyl)-3-(2-(methoxymethoxycarbonyl-amino)-benzyl)-imidazol

45

Verbindung 3:

2-[2-(2-Isopropoxy-2-(Z)-methoxyimino-1-methyl-(E)-ethylidenaminoxy-methyl)-phenyl]-2-(E)-methoxyimino-N-methyl-acetamid

5

Verbindung 4:

(E)-2-Methoxyimino-2-[2-[(2,5-dimethyl-phenyl)-oxy-methyl]phenyl]-N-methylessigsäureamid

10

Verbindung 5:Bion

1,2,3-Benzthiadiazol-7-carboxylic acid-5-methyl-thioester

15 Verbindung 6:Epoxiconazol

(2RS,3SR)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluor-phenyl)propyl]-1H-1,2,4-triazol

20 Verbindung 7:Acetylsalicylsäure

Verbindung 8:Juwel®(Kresoxim-methyl und Epoxiconazol)

(Methyl-methoxyimino- α -(o-tolyloxy)-o-tolylacetat und
25 (2RS,3SR)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluor-phenyl)propyl]-1H-1,2,4-triazol)

Verbindung 9: Opus® Top

30 Epoxiconazol und Fenpropimorph

Die Apparatur zur Elution von Granulaten

In der Anlage wird die verzögerte Abgabe von Wirkstoffen oder
35 Salzen aus Controlled Release (CR)-Formulierungen bestimmt. In einem zylindrischen Gefäß befindet sich am unteren Rand eine Fritte, auf welche die zu testenden Granulate gelegt werden. Unterhalb der Fritte befindet sich ein S-förmiger Ablauf, der bewirkt, daß Flüssigkeit aus dem Zylinder erst ablaufen kann, 40 wenn der Füllstand über 80% liegt. Mittels einer Schlauchpumpe wird Wasser (ggf. mit Netzmittel) durch die CR-Formulierungen in einem zylindrischen Vorlagegefäß (ca. 100 ml Volumen) gepumpt, derart, daß die Vorlage komplett mit Wasser umspült wird. Das durchfließende Wasser wird in Auffanggefäßten gesammelt. Über eine 45 Zeitschaltuhr erfolgt ein Wechsel der Auffanggefäßte, um einen zeitlichen Verlauf der Abgabe von Wirkstoffen zu ermitteln. Die Vorlagegefäßte sind in einem temperierten Wasserbad installiert,

so daß die Elution generell unter vergleichbaren Bedingungen abläuft. Sofern keine Elutionstemperaturen angegeben sind, wurde eine Badtemperatur von 30°C eingestellt.

5 Die Elutionsanlage läuft im Betrieb mit der Programmsteuerung täglich 24 h. Eine Elution dauert 24 h, während dieser Zeit werden ca. 4000 ml Flüssigkeit durch die Vorlage gepumpt und in Auffanggefäßen gesammelt. Mittels HPLC oder GC wird der Wirkstoffgehalt in dem Eluat bestimmt. Anhand der Vorlagen kann über-
10 prüft werden, ob die Freisetzung gleichmäßig erfolgt. Der Summenwert liefert eine Vergleichsgröße zur Überprüfung der Dichtheit der Granulate.

Beispiel 1 - Vergleichsbeispiel

15 Muster, die nach EP-A 0 734 204 hergestellt wurden, führten bei phytotoxischen Wirkstoffen wie beispielsweise Verbindungen 1, 6 und 5 zu Pflanzenschäden. Die meisten der genannten Substanzen führen bei hoher Konzentration zu Schäden, was auch die in Ta-
20 belle 2 angeführten Beizversuche mit Verbindungen 6 und 3 belegen. Durch CR (controlled release) Granulate gemäß Formulierung 1-5 kann den Pflanzen eine deutlich höhere Konzentration über einen längeren Zeitraum verabreicht werden, siehe Verbindung 6: 125 g/ha anstelle von 4 g/ha. Dennoch sind auch bei Proben, die
25 gemäß EP-A 0 734 204 hergestellt wurden, Pflanzenschäden zu beobachten.

Herstellung: siehe Beispiel 2, Seite 29.

30 Die Proben wurden nach dem in EP-A 0 734 204 beschriebenen Verfahren mit der Hüllsubstanz G beschichtet.

Ausdünnung: 100 % Verlust bedeutet kein Wachstum nach Aussaat.

35 Auslaufverzögerung: 100 % Auslaufverzögerung bedeutet kein Wachstum nach Aussaat.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß sämtliche Formulierungen zur Schädigung der behandelten Pflanze führen.

Tabelle 2 - Vergleichsbeispiel

Formu- lierung CR-Gra- nulat Nr.	Träger D. [mm]	[g/ha]	[g/ha]	Menge kg/ha	Hülle [%]	Anteil [%]	Schicht- dicke [µm]	WS-Eluat in % in 4000 ml/d	biologische Ergebnisse				
									WS 1	WS 2	Aus- dünnung [% Ver- lust]	Schäden [%]	Auf- lauf- verzö- gerung [%]
1	1,19	375	125	17	G	5,0	13,6	61	24	86	56		
2	1,05	375	125	23	G	7,5	18,0	18	7	39	19		
3	0,75	375	125	18	G	3	5,1	63	44	90	75		
4	0,75	375	125	20	G	6	10,3	19	6	98	80		
5	3,05	30	Verb. 6	140	G	2,0	18,4	21	-	11-25	10-28		
Beiz- versuch	-	4	Verb. 6	-	-	-	-	-	-	100	100	100	
Beiz- versuch	-	50	Verb. 3	-	-	-	-	-	-	12-25	6-15	32-70	

Zielkulturen: Sommergerste (Beate), Sommerweizen (Star, Achill)

Beispiel 2 - Vergleichsbeispiel

5 Tabelle 3 zeigt Ertrags- und Befallsboniturwerte von Produktmustern, die gemäß folgender Beschreibung hergestellt und an Sommerweizen geprüft wurden.

a) Der Wirkstoff Epoxiconazol wurde in Form eines Suspensionskonzentrates folgender Zusammensetzung verarbeitet:

10

500 g/l Epoxiconazol,

15

30 g/l eines Blockpolymerisats mit Polypropylenoxidkern der ungefähren Molmasse 3250, auf den bis zu einem Molekulargewicht von ungefähr 6500 Ethylenoxid aufgepropft ist als Dispergiermittel (Fa. BASF, Deutschland),

20

20 g/l eines Natriumsalzes eines Kondensationsproduktes aus Phenolsulfonsäure, Harnstoff und Formaldehyd als Dispergiermittel (Fa. BASF, Deutschland) und

25

die Differenz zu 1 l Wasser. Die in den folgenden Beispielen verwendeten flüssigen Zubereitungen des Epoxiconazol wurden durch Verdünnen dieses Suspensionskonzentrates mit der entsprechenden Menge Wasser erhalten.

30

b) Der Wirkstoff Fenpropimorph wurde als Öl-in-Wasser-Emulsion folgender Zusammensetzung verarbeitet:

200 g/l Fenpropimorph,

35

37 g/l eines mit 8 Ethylenoxideinheiten veretherten p-Isononylphenols als Emulgator (Fa. BASF, Deutschland),

40

87,5 g/l eines 1:1-Gemisches (Gewicht) aus 2-Ethylhexansäure und einem mit 7 Ethylenoxideinheiten veretherten p-Isononylphenol als Emulgator (Fa. BASF, Deutschland) und

die Differenz zu 1 l Wasser.

45

Herstellung: 3000 g Rasenfloranid wurden als Träger in der Wirbelschicht vorgelegt. Das Granulat wurde durch einen auf 50°C temperierten Gasstrom von 250-280 m³/h auf ca. 35-36°C vorgewärmt.

Über 3 Düsen wurde die Wirkstoffssuspension (450 g) mit einer Rate von 24 g/min auf den Träger aufgesprührt. Der Druck in der Zwei-stoffdüse betrug hierbei 0,8 bar, zur besseren Zerstäubung wurde ein Sekundärgasstrom bei ebenfalls 0,8 bar angelegt.

5 Nach dem Aufsprühen der Wirkstoffe wurde das Hüllpolymer mit einer Sprührate von 25-30 g/min aufgebracht. Bei Sprühen des Polymers wurde die Zulufttemperatur des Gasstroms (280 m³/h) auf 40°C gesenkt, die sich einstellende Produkttemperatur betrug 28°C. Das Polymer wurde als wässrige Dispersion mit 25 % Feststoff-
10 anteil verarbeitet.

Die mit den CR-Granulaten behandelten Flächen zeigen gegenüber der unbehandelten Parzelle deutlich geringeren Befall und eine Erhöhung der relativen Erträge. Die Probe 3 hatte eine hohe An-
15 fangsfreisetzungsrate der Wirkstoffe, was zu phytotoxischen Schäden beim Auflaufen der Pflanzen führte. Aufgrund der schnellen Wirkstofffreisetzung war die Langzeitwirkung dieser Probe zu gering, so daß gegenüber der unbehandelten Probe nur geringe Wirkung zu erkennen war.

20

Formu- lie- rung	Träger	Wirk- stoff	Auf- wand- menge [g/ha]	Hüll- anteil	Erysiphe graminis	Lep- tosp- hae- ria	rel. Er- trag	Er- trag dt/ha
25					Befallsrate in %			
		Un- beh.	0		16	25	100	62
30	1	Rasen- flora- nid	Verb. 1 Verb. 6	375 125	6%	9	18	104
35	2	Rasen- flora- nid	Verb. 1 Verb. 6	375 125	6%	9	18	103
40	3	Rasen- flora- nid	Verb. 1 Verb. 6	375 125	3%	10	22	97
45	4	Rasen- flora- nid	Verb. 1 Verb. 6	375 125	4%	9	17	105
		2fach Sprit- zung mit Verb. 9		1000		6	9	112

Tabelle 3 : Versuche an Sommerweizen Star

Beispiel 3:

In einem Rührgefäß werden 200 g Vinylacetat in 800 ml Wasser emulgiert. Die Dispersion wurde mit einer PVP-Lösung (K 30, 20 g 5 Festanteil) versetzt. Die Coating Dispersion wurde in einem Hüttlin Kugel Coater (HKC 5) auf ein Trägergranulat aufgetragen.

Als Trägergranulat wurden 4000 g Düngerpellets mit einem mittleren Durchmesser von 1,25 mm eingesetzt. Das Trägergranulat 10 wurde in dem HKC 5 vorgewärmt bis 40 °C Produkttemperatur, dann wurde ein Gemisch einer 20%-igen Fenpropimorph Emulsion (36,7 g Wirkstoff) und einer 45%-igen Epoxiconazol Suspension (5,7 g Wirkstoff) auf das Granulat aufgesprührt.

15 Auf das mit den Wirkstoffen Epoxiconazol und Fenpropimorph beschichtete Trägergranulat wurde die Polymerdispersion als Hülle aufgetragen.

Der Coatingprozeß wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

20	3 Düsen (Dreistoffdüsen)	0,8 mm
	Einwaage an Trägergranulat	4000 g
	Luftmenge	400 m ³ /h
25	Zulufttemperatur	50°C
	Produkttemperatur	40-42°C
	Ablufttemperatur	37,5-40°C
	Sprühart	kontinuierlich
	Sprühdruck	1 bar
30	Sprührate (für Wirkstoffe und Hüllpolymer)	12 g/min
	Prozeßdauer	90 min
	Nachtrocknungszeit bis 50°C	15 min
	Produkttemperatur	

35 Tabelle 4

Es bildet sich ein gleichmäßig glatter Überzug aus.

40 Die Freisetzungsraten der Wirkstoffe wurde in obenbeschriebener Elutionsapparatur bestimmt. Hierzu wurden 30 g des Trägergranulates in ein Syphongefäß mit Fritte eingewogen. Durch das Gefäß wurde in 24 h eine Menge von 3980 g Wasser gepumpt und aufgefangen. In der aufgefangenen Flüssigkeit wurden 124 mg Fenpropimorph und 19 mg Epoxiconazol nachgewiesen.

45

39

Dieses Produkt wurde mit Getreidesaatgut (Winterweizen) aus-
gebracht. Im Mittel wurden pro Saatgutkorn ca. 3 fungizide
Wirkstoffpellets unter der Erde abgelegt. In den wachsenden
Getreidepflanzen wurde zwei Monate bzw. sechs Monate nach
5 Ausbringung Epoxiconazol nachgewiesen. Zwei Monate nach der
Aussaat konnten 0,038 mg/kg Grünmasse, sechs Monate nach der
Ausbringung noch 0,022 mg/kg Grünmasse nachgewiesen werden.

Damit konnte gezeigt werden, daß eine kontrollierte Abgabe des
10 Wirkstoffes Epoxiconazol durch die PVA+PVP Hülle über mindestens
6 Monate im Boden gewährleistet werden kann.

Beispiel 4

15 Die erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffgranulate werden in
den folgenden Tabellen beispielhaft beschrieben. In Tabelle 5
Spalte 2 ist der Granulatträger angegeben, die 3. Spalte gibt den
mittleren Durchmesser des Trägergranulates in mm an. In den
Spalten 4-6 sind die Wirkstoffe und ihre Aufwandmenge in g/ha
20 enthalten, die nächsten Spalten geben die Wirkstoffkonzen-
trationen auf den fertigen Granulaten an (nach HPLC/GC-Analyse).
Die Menge in kg/ha gibt an, welche Gesamtmenge des Granulates
erforderlich ist, um die gewünschten Wirkstoffmengen pro ha
auszubringen.

25 Di Wirkstoffe wurden wie in Beispiel 2 beschrieben angesetzt. Die
Betriebsbedingungen der Wirbelschichtanlage sind in Tabelle 5 + 6
beschrieben.

30

35

40

45

Tabelle 5

For- mu- lie- rung	Träger	Träger Durch- messer [mm]	Aufwand [g/ha]-Wirkstoff	Wirk- stoffe [list]			Menge
				WS1	WS2	WS3	
1	XAF	1,1	375 g/ha Verb.1	125 g/ha Verb.6	—	1,96	0,69
2	XAF	1,1	375 g/ha Verb.1	125 g/ha Verb.6	—	1,97	0,65
3	XAF	1,1	375 g/ha Verb.1	125 g/ha Verb.6	—	2,09	0,78
4	XAF	1,1	375 g/ha Verb.1	125 g/ha Verb.6	—	1,97	0,65
5	XBF	3,2	250 g/ha Verb.2	—	—	0,17	—
6	XBF	3,2	250 g/ha Verb.3	—	—	0,17	—
7	XBF	3,2	250 g/ha Verb.3	—	—	0,36	—
8	XBF	3,2	250 g/ha Verb.4	—	—	0,19	—
9	XBF	3,2	250 g/ha Verb.4	—	—	0,21	—
10	XBF	3,2	30 g/ha Verb.5	—	—	0,04	—
11	XBF	3,2	30 g/ha Verb.5	—	—	0,03	—
12	XBF	3,2	250 g/ha Verb.3	—	30 g/ha Verb. 5	0,15	—
13	XAF	1,3	—	125 g/ha Verb.6	—	0,00	0,44
14	XAF	1,3	30 g/ha Verb.5	—	—	0,11	—
15	XKF	1,4	30 g/ha Verb.5	250 g/ha Verb.3	—	0,14	0,48
16	XKF	1,4	250 g/ha Verb.3	125 g/ha Verb.6	—	0,62	0,43
17	XKF	1,4	250 g/ha Verb.3	125 g/ha Verb.6	125 g/ha Verb.7	0,58	0,36
						0,04	185

For- mu- lie- rung	Träger	Träger Durch- messer [mm]	Aufwand [g/ha]-Wirkstoff	Wirk- stoffe [ist]	Menge
18	XNF	0,9	200 g/ha Verb. 3	125 g/ha Verb. 6 Verb. 5	30 g/ha 1,85 1,02 0,25 12
19	XNF	0,9	200 g/ha Verb. 3	125 g/ha Verb. 6 Verb. 5	30 g/ha 1,35 0,8 0,2 10

XAF Rasenfloranid®

XBF Nitrophos® NP 20/20

XKF Harnstoff

XOF Kalkstein

XNF Sand

Tabelle 6 enthält die gleichen Granulate wie Tabelle 5. Zunächst wird die Hüllschicht näher beschrieben (Art, %-Anteil und Dicke). Danach wird die Wirkstoffabgabe im Eluat bei 30°C in % angegeben.

5 In den folgenden Spalten folgen die Betriebsbedingungen beim Sprühen des Wirkstoffes und beim Sprühen der Hülle. Polymerzusammensetzung siehe Beschreibung S. 21, Wirkstoffzusammensetzung S. 24 und 25. Einige Proben wurden nachgetempert, um die Verfilmung des Hüllpolymers am Ende des Prozesses zu verbessern.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 6

For- mu- lie- rung Nr.	Trä- ger	Schicht	Betriebsbedingungen										Hülle			
			WS-Eluat bei 4000 ml/24 h			Wirkstoff			Hülle							
Hüll- poly- mer	Anteil [%]	Dicke [µm]	WS1 [%]	WS2 [%]	WS3 [%]	T [°C]	Prod [g/ min]	Sprüh- rate [g/ min]	Gas- menge [g/ min]	T [°C]	Prod [min]	Hülle [min]	t [min]	Sprüh- rate [g/ min]	Gas- menge [m ³ /h]	Nacht- emp. [min]
1	XAF	G	5,4	13	53,4	23,2	40	20	268	30			30	357	0	
2	XAF	I	5,4	13	19,1	8,8	37	26	345	35			21	404	0	
3	XAF	G	3	7	18,0	7,4	36	25	340	35			20	380	0	
4	XAF	G	4	10	19,1	8,8	37	21	345	34			25	370	0	
5	XBF	G	2	18	20,9		40	6	335	38			15	345	15	
6	XBF	G	2	18	76,6		40	12	335	38			12	20	335	15
7	XBF	G	4	37	22,2		40	25	375	38			10	24	395	15
8	XBF	G	2	18	2,6		40	25	375	38			10	20	395	15
9	XBF	G	4	37	0,3		40	8	350	38			25	19	370	15
10	XBF	G	2	18	47,6		39	25	360	40			13	19	380	15
11	XBF	G	4	37	12,7		40	25	370	38			21	23	390	15

For- mu- lie- rung Nr.	Trä- ger	Schicht	WS-Eluat bei 4000 ml/24 h				Wirkstoff				Betriebsbedingungen				
			Hüll- poly- mer	Anteil [%]	Dicke [µm]	WS1 [%]	WS2 [%]	T Prod [°C]	Sprüh- rate [g/ min]	Gas- menge [g/ min]	Prod [°C]	t Hüllé [min]	Sprüh- rate [g/ min]	Gas- menge [m³/h]	Nacht- emp. [min]
12	XBF	G	4	37	56,4		20,0	40	9	400	46	12	20	370	15
13	XBF	G	6	18		6,1		33	6	440	43	23	42	470	30
14	XBF	G	6	18		24,3		32	25	300	39	46	21	360	30
15	XBF	G	6	18	0,0	0,0		30	25	340	42	34	28	340	30
16	XKF	G	6	18	78,9	8,2		38	25	330	44	35	27	380	30
17	XKF	G	6	18	51,4	15,1	61,1	43	12	330	46	36	27	420	30
18	XNF	H	12	36	7,2	1,8	9,0	36	5	45	38	30	5	50	20
19	XNF	G	12	36	1,3	0,7	4,3	37	5	42	41	30	5	50	20

Die Herstellung der Granulate erfolgte gemäß Beispiel 4.

Beispiel 5

In Tabelle 7 sind verschiedene Hüllpolymere aufgeführt, die auf 5 ihre Eignung für kontrolliert freisetzende Granulate überprüft wurden.

Herstellung der Proben:

10 1) Vorlage von 3000 g Trägermaterial in der Wirbelschicht, vorwärmen auf 35°C.

2) Aufsprühen einer 40%igen Epoxiconazol Suspension, die außer Wirkstoff noch Dispergier- und Netzmittel enthält.

15 3) Aufsprühen des Polymers aus einer Dispersion, Gasdurchsatz ca. 33-36°C, Sprührate der Wirkstoffsuspension 20 ml/min

20 20 3) Aufsprühen des Polymers aus einer Dispersion, Gasdurchsatz 350-380m³/h, Produkttemp. 35-40°C, Sprührate: 20 ml/min

25 Nachtempern des Polymers für 15 min bei 350 m³/h Gasdurchsatz, Produkttemp. 40°C

25

30

35

40

45

Tabelle 7 -Vergleich der Controlled Release Eigenschaften verschiedener Hüllpolymere

Formu- lierung (siehe Bei- spiel 4)	Trä- ger Durch- messer [mm]	Träger Wirkstoff Gehalt [%]	Hülle	Zusammen- setzung der Hülle	Konzen- tration der Polymer- disper- sion	Fluide Phase der Disper- sion	Anteil Schicht- dicke [µm]	Eluierter Wirkstoff pro m ² Granula- toberflä- che, g Einwaage und nach Elutions- flüssig- keit [mgWS/ G/ml]
1	XBF	3,05	0,90	Poligen WE 3	25%	Wasser	12,0	36,0 4,4E-7
2	XBF	3,05	1,022	Polyester H	20%	Wasser	12,0	36,0 4,3E-6
3	XBF	3,05	0,07	Acronal 290D	20%	Wasser	4,0	35,6 7,0E-6
4	XBF	3,05	0,08	Surlyn 9970	2%	sied. THF	1,0	8,9 1,4E-5
5	XBF	3,05	0,49	PVA (Col- licoat)	10%	Wasser/ 20 % Ethanol	5,0	12,0 1,4E-5
6	XBF	3,05	0,07	Acronal S 725	20%	Wasser	4,0	35,6 1,7E-5

Formu- lierung (siehe Bei- spiel 4)	Trä- ger Durch- messer [mm]	Wirkstoff Gehalt [%] Epoxi- conazol	Hülle	Zusammen- setzung der Hülle	Konzen- tration der Polymer- disper- sion	Fluide Phase der Disper- sion	Anteil [%]	Schicht- dicke [µm]	Eluierter Wirkstoff pro m ² Granula- toberflä- che, g Einwaage und nach Elutions- flüssig- keit [mgWS/ G/ml]
8	XBF	3,05	0,08	Poligen WE4	F	20%	Wasser	4,0	35,6
9	XNF	3,05	0,07	Acronal A 603	B	20%	Wasser	4,0	35,6
10	XNF	0,75	0,07	Arconal S 760	D	20%	Wasser	4,0	35,6
14	XNF	0,75	0,07	Arconal A 627	E	20%	Wasser	4,0	35,6

XBF NP 20/20

XNF Sand

Beispiel 6:

Die CR-Granulate enthalten systemische Strobilurine als Wirk-
 5 substanzen, die die schwache Wirksamkeit der Azole und Morpholine
 (gemäß Tab. 3) überraschenderweise nicht zeigen. In Tabelle 8 a
 und b sind 2 CR-Granulatmuster mit einem Strobilurin vom Typ
 Oximether mit 2 und 4%-iger Umhüllung gegen eine zweimalige
 Spritzapplikation mit einem Strobilurin + Azol (Juwel®) in
 10 Wintergerste getestet worden.

Die CR-Granulate (Basis: Nitrophos® NP 20/20) zeigen beide eine
 Wirkungsdauer von 8 Monaten und eine deutliche Befallsreduktion,
 die sich in einem vergleichbaren Ertrag wie bei der mit Spritzung
 15 behandelten Fläche niederschlägt. Die Probe mit der dünneren
 Hüllschicht erwies sich als weniger effizient kurz vor der Ernte,
 weshalb hier auch die Ertragseinbuße von 7% gegenüber der CR-
 Probe mit dickerer Hülle zu verzeichnen ist. Besonders
 beachtenswert ist die Tatsache, daß vergleichbare biologische
 20 Ergebnisse mit deutlich geringerer Wirkstoffaufwandmenge im Verg-
 leich zur Spritzung zu erzielen sind.

25	Formu- lierung (siehe Beispiel 4)	Träger	Wirkstoff	Aufwand- menge [g/ha]	Hüllanteil	Rhyn- chospo- rium	Ertrag rel.	Ertrag dt/ha
						Befalls- rate in [%]		
30			Unbeh.	0		14	100	62,4
6	NP 20/20	Verb. 3	250	2 %	6	122		
7	NP 20/20	Verb. 3	250	4 %	2	129		
35		2fach Spritzung mit Verb. 8	500		0	132		

Tabelle 8a: Versuche an Wintergerste Danilo

5	Formu- lierung (siehe Beispiel 4)	Träger	Wirkstoff	Aufwand- menge [g/ha]	Hüllanteil	Pyreno- phora	Ertrag rel.	Ertrag dt/ha
			Unbeh.	0		19	100	72,5
10	6	NP 20/20	Verb. 3	250	2 %	11	116	
	7	NP 20/20	Verb. 3	250	4 %	5	125	
		2fach Spritzung mit Verb. 8		500		0	129	

15 Tabelle 8b: Versuche an Wintergerste Noveta

Beispiel 7

Die Wirkung des Strobilurins kann nochmals deutlich gesteigert werden, wenn mehrere Wirkstoffe miteinander kombiniert werden, was aus Anti-Resistenz-Gründen erwägenswert ist. In Tabelle 9a und b sind die Bonitur- und Ertragsergebnisse einer Mischung aus verschiedenen CR-Granulaten mit der Spritzbehandlung verglichen. Getestet wurden Granulate mit dem gleichen Strobilurin-Typ wie in Tabelle 8 a und b, kombiniert mit Granulaten, die einen systemischen Resistenz-Induktor (Bion®) enthielten mit einem weiteren Wirkstoff.

30	Formu- lierung (siehe Bei- spiel 4)	Träger	Wirk- stoff	Aufwand- menge [g/ha]	Hüll- lan- teil	Rhyn- chos- pori- um	Puccinia	rel. Er- trag	dt/h a
			Unbeh.	0		25	3	100	70,9
40	8	NP 20/20	Verb. 4	250	2 %	3	1	146	
	6		Verb. 3	250					
	10		Verb. 5	30					
45		2fach Sprit- zung	Verb. 8	500		0	0	149	

Tabelle 9a: Versuche an Wintergerste Danilo

5	Formu- lierung (siehe Bei- spiel 4)	Träger	Wirk- stoff	Aufwand menge [g/ha]	Hüllan- teil	Pyreno- phora	rel. Ertrag	Ertrag dt/ha
10	8	NP 20/20	Verb. 4	250	2 %	5	128	
			Verb. 3	250				
			Verb. 5	30				
15	10	2fach Sprit- zung	Verb. 8	500		1	125	

Tabelle 9b: Versuche an Wintergerste Noveta

20 Beispiel 8

In Tabelle 10 sind die CR-Granulatformulierungen aus Tabelle 8 bei Winterweizen getestet. In Ergänzung zu den CR-Granulaten mit einem Wirkstoff und der Mischung von Granulaten verschiedener 25 Wirkstoffe (Tab. 9) ist hier noch eine Formulierung enthalten, welche zwei Wirkstoffe auf einem Granulat enthält.

30	Formu- lierung (siehe Beispiel 4)	Träger	Wirk- stoff	Aufwan d- menge [g/ha]	Hüllan- teil	Erysiphe graminis	Leptos- phaeria	Ertrag rel.	Ertrag dt/ha
35	6	NP 20/20	Verb. 3	250	2 %	5	40	108	
			Verb. 3	250					
			Verb. 5	30					
40	7	NP 20/20	Verb. 8	500		4	31	120	
45	12	NP 20/20	Verb. 3	250	4 %	2	24	132	
			Verb. 5	30					
		2fach Sprit- zung	Verb. 8	500		0	2	140	

Tabelle 10: Versuche an Winterweizen Frühgold

Bei dem länger wachsenden Winterweizen ist zu erkennen, daß die Probe mit der dickeren Hüllschicht bessere biologische Ergebnisse zeigt, die Probe mit zwei Wirkstoffen zeigt überraschenderweise einen synergistischen Effekt, der über die Mischung der einzelnen 5 Wirkstoffgranulate gemäß Tabelle 9 hinausgeht.

Beispiel 9

Der synergistische Effekt ist nochmals ganz deutlich in Tabelle 10 11 an Winterweizen gezeigt. Hier wurden CR-Granulate mit verschiedenen Wirkstoffen gemischt (2 bzw. 3 Einzelgranulate).

Das Produkt mit der Fertigmischung auf einem Granulat zeigte deutlich bessere Wirksamkeit als die gemischten Granulate (siehe 15 Formulierung Nr. 7, Nr. 9, Nr. 11 und Nr. 12, Beispiel 4).

20	Formu- lierung (siehe Beispiel 4)	Träger	Wirk- stoff	Aufwand- menge [g/ha]	Hüllan- teil	Erysiphe	Lepto- sphaeria	Ertrag rel.	Ertrag dt/ha
						graminis			
						Befallsrate in %			
25	7	NP 20/20	Verb. 4	250	4 %	8	18	112	
			Verb. 3	250		11	32		
30	7	NP 20/20	Verb. 4	250	4 %	3	9	114	
			Verb. 3	250					
			Verb. 5	30					
35	12	NP 20/20	Verb. 3	250	4 %	4	12	121	
			Verb. 5	30					
		2fach- Sprit- zung	Verb. 8	500		0	3	126	

Tabelle 11: Versuche an Winterweizen Kanzler

Beispiel 10

In Tabelle 12 werden diese über-synergistischen Effekte mit mehr als einem Wirkstoff auf einem Granulat im Vergleich zu Granulat-
5 mischungen nochmals an Sommerweizen gezeigt. Als Träger wurden hier Harnstoff und Rasenfloranid Granulate eingesetzt.

10	Formu- lierung (siehe Bei- spiel 4)	Trä- ger	Wirk- stoff	Aufwand- menge g/ha	Hüllan- teil	Befallsrate in %	
						Erysiphe graminis	Leptos- phaeria
						Unbeh.	0
15	15	Harn- stoff	Verb. 3	250	6 %	0	1
			Verb. 5	30			
			Verb. 6	125		1	1
20	17	Harn- stoff	Verb. 3	250	6 %	0	1
			Verb. 6	125			
			Verb. 7	125			
25	13	Ra- sen- flo- ranid	Verb. 6	187	6 %	3	2
	14		Verb. 5	30			
	2fach Sprit- zung	2fach Sprit- zung	Verb. 8	500		0	0

Tabelle 12: Versuche an Sommerweizen Star

30 In dieser Tabelle sind zwei Versuchskombinationen bemerkenswert. Epoxiconazol (Verb. 6.) zeigte alleine deutliche Schwächen (siehe Tabelle 3). In Kombination (2. Granulat) mit dem Stärkungsmittel Bion® (Verb. 5) ist die Wirkung von Epoxiconazol deutlich besser. 35 Überraschenderweise zeigt in dieser Versuchsreihe Acetylsalicylsäure (Verbindung 7) die gleichen wirkungsverbessernden Effekte wie Bion® (Verbindung 5).

Beispiel 11

5 Tabelle 13 zeigt den Einfluß eines Füllstoffes im Hüllpolymer auf die Freisetzungsraten. Setzt man beispielsweise die kaltwasserlösliche Stärke C-Pur® von Ceresta als Füllstoff des Hüllpolymeren ein, so steigt die Freisetzungsraten mit zunehmendem Anteil an Füllstoff deutlich an.

10	Wirkstoff	Hüllanteil	Füllmenge	Freisetzungsraten bei 4000 ml in 24 h bei 40°C
15	Epoxiconazol	4 %	0 %	2,70 %
	Epoxiconazol	4 %	10 %	3,30 %
	Epoxiconazol	4 %	20 %	7,15 %

Tabelle 13

20 Die Granulate wurden nach der in Beispiel 4 beschriebenen Methode hergestellt.

Chargengröße: 600 g, Zulufttemperatur: 45°C, Produkttemperatur: 39°C, Gasgeschwindigkeit: 1,8 m/sec

25

Beispiel 12

30 Tabelle 14 zeigt, wie die Freisetzungsraten durch die Prozessführung der Wirbelschichttrocknung beeinflußt wird. Speziell die zugeführte Wärmemenge hat deutlichen Einfluß auf die Auslaug-eigenschaften. Je mehr Wärmeenergie bei ansonsten konstanten Bedingungen zugeführt wird, desto geringer ist die Freisetzungsraten bei gleichdicker Polymerschicht. Eine Verdopplung der zugeführten Energie führt zu einer Reduktion der Mikroporosität des Polymerfilms auf ca. 1/10, was durch die Freisetzungsraten gezeigt wird.

40

45

Tabelle 14a

Probe	Träger	Wirk-stoff [%]	Wirk-stoff [%]	Hüllan-teil [%]	Gas-geschw. [m/s]	Zuluft-temp. [°C]	pro-duk-ttemp. [°C]	Abgast-emp. [°C]	Sprüh-dauer [min]	Sprüh-rate [g/min]	Temper-zeit [min]
1	NP 20/20	0,091	0,16	4	1,84	45,7	40,7	37,2	24	26	15
2	NP 20/20	0,076		4	1,73	45,2	40,5	37,5	24	25	10
3	NP 20/20	0,083		4	1,53	49	40	38	13	27,5	10
4	NP 20/20	0,075		4	1,61	27	23	23	16	30	20
5	Harn-stoff	0,394	0,80	9	1,47	49,3	39,8	37,2	45	24	10

Wirbelschichtanlage mit 300 mm Behälterdurchmesser, betrieben im Batchbetrieb, Chargengröße: 3-4 kg,

Durchmesser des Trägers 3-4 mm, mittlere Schichtdicke: 37,5 μm

Probe 1-4: D = 3-4 mm; mittlere Schichtdicke ca. 37,5 μm

Probe 5: D = 1,3-2 mm; mittlere Schichtdicke ca. 27,5 μm

Tabelle 14 b - Auslaugrate und zugeführte Wärmemenge bei Proben der Tabelle 14a

5	Probe	Auslaugrate [% der eingesetzten Menge in 4000 ml pro 24 h bei 30°C]		zugef. Wärmemenge [kJ/kg]	zugef. Wärmemenge [kJ/kg Polymeranteil]
		Verb. 6	Verb. 3		
10	1	2,1	4,9	653	16.322
	2	9,8		517	12.927
	3	14,9		475	11.864
	4	19,1		331	8.282
15	5	3,2	8,02	1400	15.139

Die zugeführte Wärmemenge in kJ/kg wird berechnet aus folgenden Daten:

$Q = \Delta T * V * t * C_p / m$ $Q_{pol} = \Delta T * V * t * C_p / m_{polymer}$
 20 $\Delta T =$ Zulufttemp. - Abgastemp. (Gastemperatur am Geräteeinlass - Gastemp. am Auslass)
 V= Volumenstrom des Gases, berechnet aus der Gasgeschwindigkeit
 $C_p =$ Gas-Konstante
 25 $t =$ Gesamte Verweilzeit der Probe (Sprühdauer des Hüllpolymers + Nachtemperzeit)
 $m =$ Ansatzgröße in kg
 $m_{polymer} =$ Menge des Polymers im Ansatz

30

35

40

45

Tabelle 14c - Langzeitversuch im Freiland

Granulatproben 1 und 5 der Tabelle 14a + b wurden in Erde
5 eingegraben. Nach 6 Monaten wurden die Proben auf den Restwirk-
stoffgehalt untersucht.

10	Probe	Auslaugrate [% der ursprünglich eingesetzten Menge nach 6 Monaten]	
		Verb. 6	Verb. 3
15	1	12	17
20	5	35	45

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. CR-Bodengranulate, erhältlich durch Aufbringung einer wirkstoffhaltigen Hülle auf einen festen Träger in der Wirbelschicht bei einer definiert einstellbaren Wärmezufuhr von 6.000 bis 25.000 KJ/KG Hüllpolymeranteil.

5 2. CR-Bodengranulate nach Anspruch 1 enthaltend eine wirkstoffhaltige Hülle aus

10 0,1-25 Gew.-% eines oder mehrerer Wirkstoffe
1-40 Gew.-% eines oder mehrerer Hüllpolymere
0-60 Gew.-% eines oder mehrerer Additive

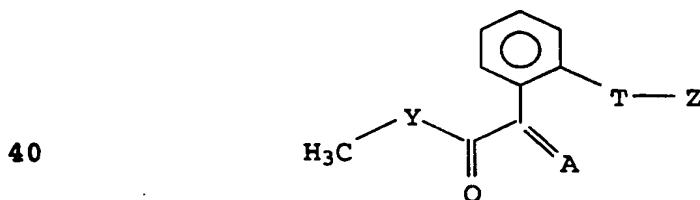
15 wobei die Summe der Gew.-% der Verbindungen in der Hülle gleich 100 Gew.-% ist.

3. CR-Bodengranulate nach Anspruch 2 enthaltend als Hüllpolymer eine Dispersion aus folgenden Gruppen: Butylacrylat-Styrol-Copolymere, Copolymerdispersionen aus Acryl- und Methacrylsäureestern, Polyethylenwachsemulsionen, Polyester aufgebaut aus Einheiten aus: 50mol% Dimethylterephthalat + ca. 50mol% Adipinsäure + 150mol% 1,4-Butandiol + Spurenelemente, Mischung aus 10-95 % Polyvinylacetat + 5-90% n-Vinylpyrrolidon-haltige Polymere, Ethylen-methacrylsäure-Zinksalz.

20 4. CR-Bodengranulate nach Anspruch 3 enthaltend als Hüllpolymer mindestens eines aus der Gruppe der biologisch abbaubaren Polyester.

25 5. CR-Bodengranulate nach Anspruch 1 enthaltend als Wirkstoff mindestens eine fungizide Verbindung der Formel I aus der Klasse der Strobilurine.

30 35



in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

45 A NOCH₃, CHOCH₃, CHCH₃;

Y O, NH;

T Sauerstoff oder Oxymethylen

5 Z eine Gruppe X, N=C(R¹)W oder N=C(R¹)-C(R²)=NOR³

X ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Aryl, ggf. subst. Hetaryl;

10 W ggf. subst. Alkyl, ggf. subst. Alkenyl, ggf. subst. Alkinyl, ggf. subst. Cycloalkyl, ggf. subst. Cycloalkenyl, ggf. subst. Heterocyclyl, ggf. subst. Aryl oder ggf. subst. Hetaryl;

15 R¹ Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl;

R² Wasserstoff, Cyano, Halogen, C(R^d)=NOR³ oder W, OW, SW oder NR^cW, wobei

20 R^c Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

R^d Wasserstoff oder Alkyl;

25 R³ Wasserstoff, ggf. subst. Alkyl, ggf. subst. Alkenyl oder ggf. subst. Alkinyl bedeuten,

sowie deren Salze.

30 6. CR-Bodengranulate nach einem der Ansprüche 1-5, enthaltend einen Wirkstoff aus der Gruppe der systemisch wirkenden Strobilurine, der Azole oder der Salicylate.

7. CR-Bodengranulate nach einem der Ansprüche 1-5, enthaltend als Wirkstoff 1,2,3-Benzthiadiazol-7-carbonsäure-5-methylthioester.

35 8. CR-Bodengranulate nach Anspruch 1, enthaltend als Träger ein wasserlösliches, ein wasserunlösliches oder ein biologisch abbaubares Granulat.

40 9. Verfahren zur Herstellung von CR-Bodengranulaten gemäß einem der Ansprüche 1-8 dadurch gekennzeichnet, daß auf einen Träger zunächst der Wirkstoff und anschließend die Hülle enthaltend mindestens ein Hüllpolymeres und ggf. Additive in einer Wirbelschicht aufgebracht werden, wobei in der Hülle

59

durch Abrieb oder gezielte Zugabe von wasserlöslichen Additiven (Kalk, Stärke) Mikroporen erzeugt werden.

10. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, un-
5 erwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insektenbefall und/ oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen dadurch gekennzeichnet, daß man ein CR-Bodengranulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.

10

11. Verwendung der CR-Bodengranulat gemäß einem der Ansprüche 1-8 oder wie nach den Ansprüchen 9 und 10 erhalten zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insektenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 16350 A (BASF AG) 22 June 1995 (1995-06-22) examples page 6, line 4 - line 43 & EP 0 734 204 A cited in the application ---	1-11
X, P	EP 0 868 912 A (BASF AG) 7 October 1998 (1998-10-07) examples 6,7 ---	1-3,5-11
A	DE 196 40 269 A (BASF AG) 2 April 1998 (1998-04-02) claims -----	1-4



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

18 November 1999

26/11/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05407

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9516350	A	22-06-1995	DE 4343176 A AT 172356 T AU 691856 B AU 1242695 A AU 1273595 A BR 9408345 A BR 9408347 A CA 2178655 A CA 2179181 A CN 1141577 A CN 1141578 A CZ 9601773 A CZ 9601774 A DE 59407155 D WO 9516349 A EP 0734204 A EP 0734205 A ES 2123229 T HU 74767 A,B JP 9506598 T MD 960237 A PL 314978 A SK 74696 A ZA 9410001 A	22-06-1995 15-11-1998 28-05-1998 03-07-1995 03-07-1995 19-08-1997 19-08-1997 22-06-1995 22-06-1995 29-01-1997 29-01-1997 16-10-1996 16-10-1996 26-11-1998 22-06-1995 02-10-1996 02-10-1996 01-01-1999 28-02-1997 30-06-1997 31-08-1997 30-09-1996 04-12-1996 18-06-1996
EP 0868912	A	07-10-1998	DE 19709532 A AU 5835998 A CA 2228818 A JP 10306041 A	17-09-1998 10-09-1998 10-09-1998 17-11-1998
DE 19640269	A	02-04-1998	AU 4779597 A CZ 9901097 A WO 9814413 A EP 0931036 A PL 332500 A	24-04-1998 14-07-1999 09-04-1998 28-07-1999 13-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

Eu/EP 99/05407

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 16350 A (BASF AG) 22. Juni 1995 (1995-06-22) Beispiele Seite 6, Zeile 4 – Zeile 43 & EP 0 734 204 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-11
X, P	EP 0 868 912 A (BASF AG) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) Beispiele 6,7 ---	1-3,5-11
A	DE 196 40 269 A (BASF AG) 2. April 1998 (1998-04-02) Ansprüche -----	1-4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

18. November 1999

26/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

/EP 99/05407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 9516350 A	22-06-1995	DE	4343176 A		22-06-1995
		AT	172356 T		15-11-1998
		AU	691856 B		28-05-1998
		AU	1242695 A		03-07-1995
		AU	1273595 A		03-07-1995
		BR	9408345 A		19-08-1997
		BR	9408347 A		19-08-1997
		CA	2178655 A		22-06-1995
		CA	2179181 A		22-06-1995
		CN	1141577 A		29-01-1997
		CN	1141578 A		29-01-1997
		CZ	9601773 A		16-10-1996
		CZ	9601774 A		16-10-1996
		DE	59407155 D		26-11-1998
		WO	9516349 A		22-06-1995
		EP	0734204 A		02-10-1996
		EP	0734205 A		02-10-1996
		ES	2123229 T		01-01-1999
		HU	74767 A, B		28-02-1997
		JP	9506598 T		30-06-1997
		MD	960237 A		31-08-1997
		PL	314978 A		30-09-1996
		SK	74696 A		04-12-1996
		ZA	9410001 A		18-06-1996
EP 0868912 A	07-10-1998	DE	19709532 A		17-09-1998
		AU	5835998 A		10-09-1998
		CA	2228818 A		10-09-1998
		JP	10306041 A		17-11-1998
DE 19640269 A	02-04-1998	AU	4779597 A		24-04-1998
		CZ	9901097 A		14-07-1999
		WO	9814413 A		09-04-1998
		EP	0931036 A		28-07-1999
		PL	332500 A		13-09-1999